

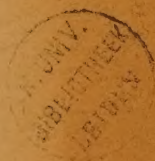
Zur Isotopieverschiebung im Cu I-Spektrum

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Philosophischen Fakultät
der
Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Siegfried Wagner
aus Magdeburg

Marburg 1954



Als Dissertation angenommen am 18. 10. 1954

Berichterstatter: Professor Dr. W. Walcher

Mitberichterstatter: Professor Dr. S. Flügge

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 11. 1954

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Die Dissertation

erscheint in der Zeitschrift für „Physik“, Band 141, Seite 122—145, 1955

Zur Isotopieverschiebung im Cu I-Spektrum*.

Von

SIEGFRIED WAGNER**.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 25. Januar 1955.)

* Herrn Professor Dr. H. KOPFERMANN zum 60. Geburtstag.

** D4; zusammenfassend vorgetragen auf der 19. Deutschen Physikertagung 1954 in Hamburg [siehe Phys. Verh. **5**, 169 (1954)].

Die Isotopieverschiebung (Is.V.) im Cu I-Spektrum wurde mit den massenspektrographisch getrennten Isotopen ^{63}Cu und ^{65}Cu untersucht. Die in den beiden Resonanzlinien $3d^{10}4s(^2S_{1/2}) - 3d^{10}4p(^2P_{1/2, 3/2}^\circ)$ und in 12 Linien des Komplexspektrums $3d^94s^2(m^2D_{3/2, 5/2}) - 3d^94s4p$ beobachteten Is.V. von rund $+20 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ können gemeinsam mit den großen in vier Interkombinationslinien $m^2D_{3/2, 5/2} - 4p^2P_{1/2, 3/2}^\circ$ (bzw. $5p^2P^\circ$) gemessenen Is.V. von $+74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und der bei den beiden Interkombinationen $3d^{10}4s(^2S_{1/2}) - 3d^94s4p(z^4P_{1/2, 3/2}^\circ)$ beobachteten Vorzeichenumkehr der Is.V. ($-28 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) in ein einheitliches Schema eingeordnet werden, das die in den Linien beobachteten Is.V. auf die an den Übergängen beteiligten Terme zurückführt. Es ergibt sich dabei ein beträchtlicher Unterschied in den Is.V. der zu den Elektronenkonfigurationen $3d^{10}$ nl gehörenden Terme gegenüber denen der Terme $3d^94s^2$ bzw. $3d^94s4p$. Diese Erscheinung kann auf der Grundlage von Kopplungseffekten der Kernmitbewegung gedeutet werden. Theoretische Überlegungen zeigen, daß die Kopplungseffekte gewisser Terme vorzeichendefinit sind. Damit ergibt sich bei zweckmäßiger Normierung der Is.V. in den Termen, daß die Kopplungseffekte in den Termen mit dem Elektronenrumpf $3d^{10}$ wesentlich größer sind als in denen mit dem Rumpf $3d^9$. Auf Grund der Theorie der Kopplungseffekte ist es möglich, diesen Unterschied dem in diesen Termen fehlenden $3d$ -Elektron, im besonderen den dadurch teilweise fortfallenden $(3d\ 2p)$ - und $(3d\ 3p)$ -Kopplungen zuzuschreiben.

I. Einleitung.

Die in vielen Atomspektrallinien beobachteten Hyperfeinstrukturen (Hfs.) kommen im wesentlichen durch die Wechselwirkung eines magnetischen Kerndipolmomentes und eines elektrischen Kernquadrupolmomentes mit den entsprechenden Momenten der Elektronenhülle zustande. Bei Elementen, welche mehrere Isotope aufweisen, fallen darüber hinaus die Schwerpunkte der Feinstrukturlinien im allgemeinen nicht zusammen, sondern liegen nach Massenzahlen geordnet mehr oder weniger eng nebeneinander. Diese Erscheinung wird als Isotopieverschiebung (Is.V.) bezeichnet.

Man unterscheidet den Is.V.-Effekt der leichten Elemente, der sich als Auswirkung der endlichen Kernmasse auf die Lage der Spektraltermine deuten läßt (Kernmitbewegungseffekt), von dem der schweren

Elemente, dessen Ursache in einem Einfluß des endlichen Kernvolumens zu suchen ist (Kernvolumeneffekt)¹.

Da man den Is.V.-Effekt der schweren Elemente dazu benutzt, um Aussagen darüber zu gewinnen, wie sich das Kernvolumen von Isotop zu Isotop eines Elementes ändert, ist es wichtig, zu wissen, ob die so erhaltenen Ergebnisse durch massenabhängige Effekte beeinflusst sein können. Zur Beantwortung dieser Frage sind Untersuchungen der Is.V. an Elementen mittlerer Massenzahl besonders geeignet, da bei ihnen beide Is.V.-Effekte in gleicher Größenordnung zu erwarten sind. Gleichzeitig kann dabei die Systematik der massenabhängigen Is.V.-Effekte vervollständigt werden.

In diesem Zusammenhang stellt das Spektrum des Cu I (wie auch das des Zn II, vgl. [2] und [3]) ein besonders interessantes Problem dar, da bei ihm an einzelnen Linien Is.V. im Sinne von massenabhängigen Effekten gemessen wurden, welche die aus einem Vergleich mit ähnlichen Übergängen bei anderen leichten Elementen unter Annahme einer $1/M^2$ -Abhängigkeit (s. S. 134) erwarteten Werte um ein Vielfaches übersteigen. Wir haben uns deshalb die Aufklärung der Is.V. im Cu I-Spektrum zum Ziel gesetzt, wie sie bei den beiden stabilen Kupferisotopen mit den Massenzahlen 63 und 65 beobachtet wird. Eine solche Untersuchung erschien uns auch deshalb lohnend, weil die bisher vorliegenden Messungen, die von RITSCHL [5], BRIX und HUMBACH [6] sowie MARTIN und WALCHER [7] stammten, noch keine endgültigen Aussagen über die im Cu I-Spektrum vorliegenden Is.V. zuließen.

II. Trennung der Kupferisotope und ihre optische Untersuchung.

Da die zu erwartenden Hfs. (beide Cu-Isotope besitzen den Kernspin $I = 3/2$) in den meisten Linien des Cu I-Spektrums auch mit hochlösenden Interferometern nur sehr unvollkommen getrennt werden können, und da bei mehreren Linien Is.V. in der Größenordnung von nur einigen 10^{-3} cm^{-1} vermutet wurden, war es notwendig, die optischen Hfs.-Untersuchungen wie schon bei MARTIN und WALCHER [7] mit getrennten Isotopen durchzuführen². Die Trennung der Isotope erfolgte elektromagnetisch mit dem von WALCHER [8] entwickelten Massenspektrographen hoher Ausbeute (siehe auch [7]).

Die optischen Untersuchungen wurden mit einem Interferometer nach FABRY und PÉROT durchgeführt, dessen Quarzplatten im Vakuum mit Aluminium bedampft worden waren³, da sämtliche untersuchten

¹ Siehe z.B. KOPFERMANN [1] sowie BRIX u. KOPFERMANN [2].

² Im natürlichen Isotopengemisch ist ⁶³Cu mit 68,94 %, ⁶⁵Cu mit 31,06 % enthalten.

³ Für die Herstellung der Verspiegelungen und die Messung ihrer optischen Eigenschaften danke ich Herrn Dipl.-Phys. G. LÜHRS, I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg.

Spektrallinien im ultravioletten Bereich liegen. Dabei wurden Etalonabstände von 5, 7,5, 10 und 15 mm benutzt. Ein Universalspektrograph GH von Steinheil mit Quarzausrüstung wurde als Vorzerleger verwendet.

Als Lichtquelle diente eine mit flüssiger Luft gekühlte Hohlkathodenentladung, die mit Neon als Trägergas betrieben wurde. Um dabei die Cu-Linien möglichst lichtstark zu erhalten, war das isotoopenreine Kupfer auf der Oberfläche der aus spektralreinem Silber bestehenden Hohlkathodentöpfchen (siehe [7] und [9]) elektrolytisch niedergeschlagen worden. Dadurch konnte eine erhebliche Verkürzung der Belichtungszeiten erreicht werden gegenüber früheren Untersuchungen [7], bei denen die Isotope so verwendet wurden, wie man sie aus dem Trennspektrographen erhielt.

Beim Auffangen der Isotope im Trennspektrographen bildet das Kupfer nämlich infolge Kathodenzerstäubung eine oberflächliche Legierung mit dem Auffängermaterial (Reinstaluminium), so daß die Lichtstärke der Cu-Linien in der Hohlkathodenentladung fast 100mal geringer ist, als wenn sich das Kupfer als kompakte Schicht auf der Oberfläche des Hohlkathodeneinsatzes befindet.

Die Aufnahmen wurden in der Weise gewonnen, daß auf der gleichen photographischen Platte in kurzer Aufeinanderfolge drei Belichtungen in der Reihenfolge ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{63}Cu vorgenommen wurden, ohne daß das die Interferenzen abbildende optische System dabei verändert wurde. Bei einem Vergleich der beiden ^{63}Cu -Aufnahmen können mögliche Verschiebungen im Ringsystem der FABRY-PÉROT-Interferenzen, wie sie durch Dejustierung oder ähnliches hervorgerufen werden, ohne Schwierigkeiten festgestellt werden.

Die Belichtungszeit betrug in den meisten Fällen eine Minute und mußte nur bei sehr schwachen Linien auf 5 min erhöht werden. Die Hohlkathodenentladung wurde dabei mit Stromstärken zwischen 30 und 50 mA betrieben.

III. Auswertung und Ergebnisse der optischen Untersuchungen.

Die auf Is.V. untersuchten Spektrallinien sind in dem in Fig. 1 dargestellten Termschema enthalten. Die darin angegebenen Termbezeichnungen sind die von SHENSTONE [10] (vgl. auch [4]) in seiner ausführlichen Analyse des Cu I-Spektrums verwendeten (abweichend von denen bei RITSCHL [5] sowie MARTIN und WALCHER [7]).

Zur Auswertung wurden die in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Aufnahmen mit einem ABBÉschen Komparator vermessen und quadratisch entzerrt¹.

Da die theoretisch zu erwartenden Strukturen in der Mehrzahl der Fälle nicht vollständig aufgelöst werden konnten, mußten dabei zumeist

¹ Siehe z.B. KOPFERMANN [1], MEISSNER [11] oder TOLANSKY [12].

die Schwerpunkte eng benachbarter Hfs.-Komponenten bestimmt werden. Das Arbeiten mit getrennten Isotopen bietet daneben die Möglichkeit, in den Fällen, in denen die Gesamt-Hfs.-Aufspaltung einer Linie nicht zu groß ist, durch Wahl eines kleinen Etalonabstandes die gesamte Hfs. der Linie so dicht zusammenzulegen, daß ihr Schwerpunkt direkt vermessen werden kann und man die Is.V. der Linie unmittelbar erhält. Der Meßfehler wird bei dieser Art der Auswertung allerdings größer als bei der Vermessung einzelner Hfs.-Komponenten.

Wo es möglich war, wurde die Lage einzelner Komponenten oder auch Komponenten-gruppen bestimmt und zunächst deren Verschiebung ermittelt. Um von den Verschiebungen der Komponenten zur Is.V. des Linienschwerpunktes zu gelangen, muß man berücksichtigen, daß sich die Hfs.-Aufspaltungen der beiden Kupferisotope infolge ihrer verschiedenen magnetischen Momente etwas unterscheiden, d.h. die beobachteten Strukturen müssen zunächst auf den Fall reduziert werden, daß das Verhältnis der Kern-g-Faktoren beider Isotope gleich Eins ist. Wir nehmen dabei an, daß sich die Hfs.-Aufspaltungen beider Isotope wie ihre Kern-g-Faktoren verhalten, da eine möglicherweise vorhandene Hfs.-Anomalie auf Grund der bisher vorliegenden Messungen am Kupfer nur sehr klein sein und im Rahmen der hier erreichten Meßgenauigkeit sicher vernachlässigt werden kann.

Um die genannte Reduktion durchzuführen, genügt es, die für ^{63}Cu gemessenen Abstände der Komponenten vom Linienschwerpunkt im Verhältnis 1:1,0712, dem Verhältnis der Kern-g-Faktoren (siehe [13], [14], [15] und [3]) zu strecken. Dazu wurden zunächst durch einen Vergleich der beobachteten mit den theoretisch zu fordernden Strukturen (s. Gl. (1) auf S. 129) — gegebenenfalls unter Berechnung der Schwerpunktlagen eng benachbarter Komponentengruppen — die Hfs.-Aufspaltungen der an dem betreffenden Übergang beteiligten Terme bestimmt. Aus diesen folgt die Lage des Linienschwerpunktes unmittelbar, wenn man den Satz benutzt, daß sowohl die magnetische Hfs.- — herrührend

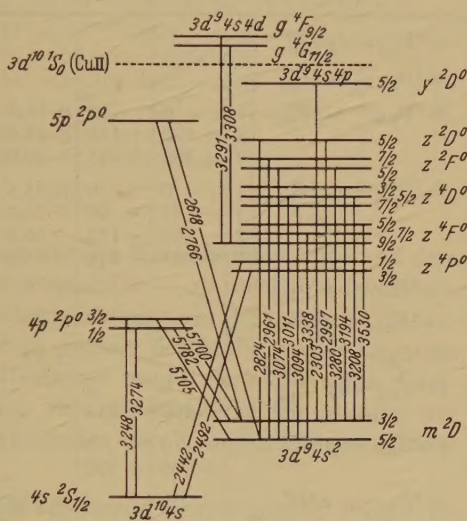


Fig. 1. Termenschema (nicht maßstäblich) der auf Is.V. untersuchten Cu I-Linien.

Tabelle 1. Isotopieverschiebung in den Spektrallinien.

Spalte 1: Wellenlänge in Å. Spalte 2: Übergang. Spalte 3: Geschätzte relative Intensität. Spalte 4: Komponentenabstand bezogen auf die stärkste Komponente in 10^{-3} cm^{-1} für das Isotop ^{63}Cu . Spalte 5: Desgleichen für ^{65}Cu . Spalte 6: Gemessene Verschiebung in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 7: Korrektur auf Linienschwerpunkt in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 8: Is.V. des Linienschwerpunktes in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 9: Mittelwert der Is.V. des Linienschwerpunktes in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 10: Normaler Mitbewegungseffekt in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 11: Spezifischer Effekt (Kopplungseffekt) in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 12: Bemerkungen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5782	$m^2D_{3/2} - 4p^2P_{1/2}^\circ$							+ 74	+ 4,6	+ 69,4	1
5700	$m^2D_{3/2} - 4p^2P_{3/2}^\circ$							+ 76	+ 4,7	+ 71,3	1
3530	$m^2D_{5/2} - z^4F_{5/2}^\circ$	4	0	0	+ 14,6	+ 6,4	+ 21,0	+ 21 ± 2	+ 7,6	+ 13,4	
		3	+ 122	+ 131	+ 24,0	- 2,4	+ 21,6				
		2	+ 202	+ 215	+ 29,0	- 8,0	+ 21,0				
3338	$m^2D_{5/2} - z^4F_{7/2}^\circ$	4	0	0	+ 25,5	- 7,3	+ 18,2	+ 20,6 ± 2	+ 8	+ 12,6	
		3	- 85	- 90	+ 20,7	- 1,2	+ 19,5				
		2	- 163	- 172	+ 16,3	+ 4,3	+ 20,6				
		1	- 222	- 234	+ 15,6	+ 8,5	+ 22,8				
3308	$z^4F_{9/2}^\circ - g^4G_{11/2}$				+ 6		+ 6	+ 6 ± 2	+ 8	- 2	2
3291	$z^4F_{9/2}^\circ - g^4F_{9/2}$				+ 20		+ 20	+ 20 ± 3	+ 8	+ 12	2
3280	$m^2D_{3/2} - z^2F_{5/2}^\circ$				+ 19	+ 3	+ 22	+ 22 ± 2	+ 8	+ 14	3
3274	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{1/2}^\circ$		0	0				+ 20 ± 3	+ 8	+ 12	3
			+ 402	+ 432							
3248	$4s^2S_{1/2} - 4p^2P_{3/2}^\circ$		0	0				+ 20 ± 1	+ 8	+ 12	3
			+ 369	+ 396							
3208	$m^2D_{3/2} - z^4D_{5/2}^\circ$				+ 20,5	- 1,7	+ 19	+ 19 ± 2	+ 8	+ 11	4
3194	$m^2D_{3/2} - z^4D_{3/2}^\circ$	3	0	0	+ 10	+ 8,9	+ 18,9	+ 19 ± 2	+ 8	+ 11	
		2	+ 180	+ 193	+ 22,6	- 3,2	+ 19,4				
		1	+ 307	+ 324							
3094	$m^2D_{5/2} - z^4D_{7/2}^\circ$	4	0	0	+ 34	- 12,3	+ 21,7	+ 22 ± 2	+ 8,7	+ 13	
		3	- 152	- 163	+ 23	- 1,5	+ 21,5				
		2	- 282	- 301	+ 14,7	+ 7,8	+ 22,5				
		1	- 382	- 409	+ 7,7	+ 14,9	+ 22,6				
3074	$m^2D_{5/2} - z^2F_{5/2}^\circ$				+ 22		+ 22	+ 22 ± 2	+ 8,7	+ 13	2
3011	$m^2D_{5/2} - z^4D_{5/2}^\circ$				+ 24	- 4	+ 20	+ 20 ± 2	+ 8,9	+ 11	4
2997	$m^2D_{3/2} - z^2D_{5/2}^\circ$	4	0		+ 35,4	- 13	+ 22	+ 22 ± 2	+ 9	+ 13	
		3	- 136								
		2	- 261								
		2	- 367								
2961	$m^2D_{5/2} - z^2F_{7/2}^\circ$	4	0	0	+ 41,7	- 17	+ 24,7	+ 22 ± 2	+ 9	+ 13	
		3	- 214	- 238	+ 21,3	- 1,8	+ 19,5				
		2	- 397	- 433	+ 10,4	+ 11,2	+ 21,6				
		1	- 551	- 588							

¹ Messung von SCHÜLER und SCHMIDT [19], ausgewertet von BRIX [20].² Linienschwerpunkt vermessen.³ Messungen von MARTIN und WALCHER [6].⁴ Nur stärkste Komponente vermessen.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2824	$m^2D_{5/2} - z^2D_{5/2}^{\circ}$	4	0	0	+ 38,5	- 15,7	+ 22,8	+ 22 ± 2	+ 9,5	+ 12,5	
		3	- 218	- 233	+ 22,9	- 0,1	+ 22,8				
		2	- 379	- 402							
		1	- 518	- 546							
2766	$m^2D_{3/2} - 5p^2P^{\circ}$	3	0	0	+ 68,6	+ 9,6	+ 78,2	+ 75 ± 3	+ 9,7	+ 65	
		2	+ 176	+ 196	+ 76	- 3,3	+ 73				
		1	+ 306								
2618	$m^2D_{5/2} - 5p^2P^{\circ}$				+ 68		+ 68	+ 68 ± 10	+ 10	+ 58	¹
2492	$4s^2S_{1/2} - z^4P_{3/2}^{\circ}$	3	+ 167	+ 181	- 11	- 13,2	- 24,2	- 26 ± 4	+ 10,7	- 37	
		5	0	0	- 25,4	- 1,3	- 26,7				
		3	- 215	- 232	- 41,4	+ 13,9	- 27,5				
2442	$4s^2S_{1/2} - z^4P_{1/2}^{\circ}$	4	0	0	- 45,2	+ 17,2	- 28	- 30 ± 4	+ 11	- 41	
		4	+ 150	+ 156	- 38,9	+ 6,3	- 33,6				
		4	+ 544	+ 580	- 7,6	- 21,4	- 29				
2303	$m^2D_{3/2} - y^2D_{5/2}^{\circ}$				+ 18		+ 18	+ 18 ± 4	+ 11,6	+ 6,4	¹

von der Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolmomentes mit dem entsprechenden Moment der Elektronenhülle — als auch eine elektrische Hfs. — verursacht durch die Wechselwirkung eines elektrischen Quadrupolmomentes des Kerns mit einem solchen der Hülle — die Lage des Schwerpunktes eines Feinstrukturterms ungeändert läßt (vgl. CASIMIR [16]). Dadurch erspart man eine umständliche Berechnung des Linienschwerpunktes aus den Abständen der Komponenten und ihren Intensitäten.

Das aus diesem Vorgehen sich ergebende Korrekturglied für die an den einzelnen Komponenten gemessenen Verschiebungen ist in Spalte 7 der Tabelle 1 aufgeführt, die darüber hinaus alle an den verschiedenen Linien durchgeführten Messungen, im besonderen auch die relative Lage der zur Auswertung benutzten Hfs.-Komponenten enthält². Ein positives Vorzeichen der in den *Linien* gemessenen Is.V. bedeutet dabei, daß das schwerere Isotop nach höheren Frequenzen hin verschoben erscheint.

Grundsätzliche Schwierigkeiten bereitet dagegen die Zurückführung der in den Linien gemessenen Is.V. auf die an den betreffenden Übergängen beteiligten *Terme*, da die Is.V. in den Linien, die allein der Beobachtung zugänglich sind, nur die Differenzen der Is.V. in den Termen wiedergeben. Die Is.V. in den Termen lassen sich demzufolge nur bis auf eine allen Termen gemeinsame unbestimmte additive Konstante (c in Fig. 2) angeben. Diese wurde so gewählt, daß der Term $3d^{10}4p^2P_{1/2}^{\circ}$

¹ Linienschwerpunkt vermessen.

² Die Bedeutung der Spalten 10 und 11 der Tabelle 1 wird im Abschnitt VI erläutert.

die Is.V. Null erhält, um den Anschluß an die bisher im Cu I-Spektrum durchgeführten Messungen zu erhalten (vgl. [3] und Abschnitt IV). Die so normierten Is.V. der Terme sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Ein negatives Vorzeichen bedeutet hier, daß der zum schwereren Isotop gehörende Termschwerpunkt am tiefsten liegt. Mit dieser Festsetzung erhält man die Is.V. in der Spektrallinie, indem man die Is.V. des unteren Terms von der des oberen subtrahiert.

Tabelle 2. *Isotopieverschiebung in den Termen.*

Spalte 1: Elektronenkonfiguration. Spalte 2: Termbezeichnung. Spalte 3: Termwert in cm^{-1} . Spalte 4: Gesamtaufspaltung für das Isotop ^{63}Cu in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 5: Hfs.-Aufspaltungsfaktor für das Isotop ^{63}Cu in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 6: Quadrupolkopplungskonstante in 10^{-3} cm^{-1} (^{63}Cu). Spalte 7: Gesamtaufspaltung für das Isotop ^{65}Cu in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 8: Hfs.-Aufspaltungsfaktor für das Isotop ^{65}Cu in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 9: Quadrupolkopplungskonstante in 10^{-3} cm^{-1} (^{65}Cu). Spalte 10: Is.V. $^{63}\text{Cu} - ^{65}\text{Cu}$ in 10^{-3} cm^{-1} . Spalte 11: Normaler Mitbewegungseffekt, normiert auf $3d^{10}$ (Cu II). Spalte 12: Spezifischer Effekt (Kopplungseffekt) für $c = 0$. Spalte 13: Spezifischer Effekt (Kopplungseffekt) für $c = 100$ (s. Abschnitt VIII) in 10^{-3} cm^{-1} .

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$3d^{10} 4s$	$4s^2 S_{1/2}$	0	+388	+194		+416	+208		-19	-16,7	-2,3	+97,
$3d^{10} 4p$	$4p^2 P_{1/2}^{\circ}$	30535	+28	+14		+30	+15		0	-8,5	+8,5	+108,
$3d^{10} 4p$	$4p^2 P_{3/2}^{\circ}$	30784	+29	+4,8		+31	+5,1		+1	-8,5	+9,5	+109,
$3d^{10} 5p$	$5p^2 P^{\circ}$	49383							0	-3,5	+3,5	+103,
$3d^9 4s^2$	$m^2 D_{5/2}$	11203	+228	+25,6	+0,06	+245	+27,4	+0,056	-74,5	-13,7	-60,8	+39,
$3d^9 4s^2$	$m^2 D_{3/2}$	13245	+355	+59,7	+0,14	+383	+64,4	+0,13	-74	-13,1	-60,9	+39,
$3d^9 4s 4p$	$z^4 P_{3/2}^{\circ}$	40114	+426	+71		+456	+76		-45	-6	-39	+61
$3d^9 4s 4p$	$z^4 P_{1/2}^{\circ}$	40944	+152	+76		+163	+81,5		-49	-5,7	-43,3	+56,
$3d^9 4s 4p$	$z^4 F_{9/2}^{\circ}$	40909								-5,7		
$3d^9 4s 4p$	$z^4 F_{7/2}^{\circ}$	41153	+456	+38		+485	+40,7		-54,4	-5,7	-48,7	+51,
$3d^9 4s 4p$	$z^4 F_{5/2}^{\circ}$	41563	+135	+15		+145	+16		-53	-5,6	-47,4	+52,
$3d^9 4s 4p$	$z^4 D_{7/2}^{\circ}$	43514	+618	+51,5		+663	+55,2		-52	-5	-47	+53
$3d^9 4s 4p$	$z^4 D_{5/2}^{\circ}$	44406	+360	+40					-55	-4,8	-50	+50
$3d^9 4s 4p$	$z^4 D_{3/2}^{\circ}$	44544	0	0		0	0		-55	-4,8	-50	+50
$3d^9 4s 4p$	$z^2 F_{5/2}^{\circ}$	43726							-52	-5	-47	+53
$3d^9 4s 4p$	$z^2 F_{7/2}^{\circ}$	44963	+768	+64		+832	+69,3		-52	-4,6	-47,4	+52,
$3d^9 4s 4p$	$z^2 D_{5/2}^{\circ}$	46598	+761	+84,5		+816	+90,6		-52	-4,2	-47,8	+52,
$3d^9 4s 4p$	$y^2 D_{5/2}^{\circ}$	56651							-56	-1,5	-54,5	+45,
$3d^{10}$	$^1 S_0(\text{Cu II})$	62317								0		
$3d^9 4s 4d$	$g^4 G_{11/2}$	71131							-48	+2,4	-50,4	+49,
$3d^9 4s 4d$	$g^4 F_{9/2}$	71291							-34	+2,4	-36,4	+63,

Anmerkungen. Zu Spalte 10: Die Is.V. in den Termen wurde so normiert, daß der Term $4p^2 P_{1/2}^{\circ}$ die Is.V. Null erhält ($c=0$, s. Abschnitt IV). Zu Spalte 12: Die hier angegebenen vom spezifischen Effekt herrührenden Is.V. erhält man durch Subtraktion der in Spalte 11 stehenden Werte von denen in Spalte 10. Zu Spalte 13: Der spezifische Effekt für $c = 100 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich durch Addition von 100 zu den in Spalte 12 aufgeführten Werten.

Über den Einfluß eines möglichen Volumeffektes auf die Größe der angegebenen spezifischen Effekte s. Abschnitt VIII.

Für die Diskussion der Ergebnisse im folgenden Abschnitt sei der Ausdruck für die Energie T eines Hfs.-Terms für ein Isotop angegeben:

$$T = T_0 + AK/2 + B[K(K+1) - 4/3 I(I+1)J(J+1)]. \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

T_0 = Schwerpunkt des betrachteten Feinstrukturterms,

I = Kerndrehimpulsquantenzahl,

J = Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses der Elektronenhülle,

F = Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses von Kern + Hülle,

$$F = I + J, I + J - 1, \dots, |I - J|,$$

$$K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1),$$

A = magnetischer Aufspaltungsfaktor,

B = Quadrupolkopplungskonstante:

$$B = e^2 Q \frac{3 \cos^2 \Theta_e - 1}{r_e^3} \cdot \frac{1}{I J (2I - 1) (2J - 1)}$$

(s. z. B. KOPFERMANN [1]),

Q = Kernquadrupolmoment.

Bei der Bestimmung der Hfs.-Aufspaltungsfaktoren A der Terme (Spalten 4, 5, 7 und 8 der Tabelle 2) wurde ausgegangen von den Messungen SCHÜLERS und SCHMIDTS [17] an den Übergängen $m^2D_{3/2} - 4p^2P_{3/2}^o$ (5700 Å) und $m^2D_{3/2} - 4p^2P_{1/2}^o$ (5782 Å), die von BRIX [18] neu ausgewertet worden waren. Der sich daraus ergebende Aufspaltungsfaktor des metastabilen Terms $m^2D_{3/2}$ wurde für das von KOPFERMANN, STEUDEL, WAGNER und WALCHER [19] gemessene Kernquadrupolmoment

$$Q(^{63}\text{Cu}) = (-0,13 \pm 0,06) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

entsprechend einer Quadrupolkopplungskonstanten

$$B(m^2D_{3/2}) = (0,14 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

korrigiert, bei ^{65}Cu unter Zugrundelegung des von KRÜGER und MEYER-BERKHOUT [20] bestimmten Verhältnisses der Quadrupolmomente der beiden Kupferisotope

$$Q(^{63}\text{Cu})/Q(^{65}\text{Cu}) = 1,0806.$$

Nachdem auf diese Weise der Aufspaltungsfaktor des Terms $m^2D_{3/2}$ festgelegt ist, erhält man den des Terms $m^2D_{5/2}$ auf Grund der Beziehung

$$\frac{A(L_{J_1})}{A(L_{J_2})} = \frac{J_2(J_2+1)}{J_1(J_1+1)},$$

die aus der Formel von GOUDSMIT, FERMI und SEGRÈ (s. KOPFERMANN [1]) für den Hfs.-Aufspaltungsfaktor bei alkaliähnlichen Elektronenhüllen folgt¹.

¹ Das an einer abgeschlossenen 3d-Schale fehlende Elektron (vgl. Abschnitt IV) darf wie ein einzelnes d-Elektron behandelt werden.

Die Quadrupolkopplungskonstante B für den Term $m^2D_{5/2}$ ergibt sich aus derjenigen für $m^2D_{3/2}$ mit Hilfe von Gl. (2)¹. Von den so gefundenen Hfs.-Aufspaltungen der beiden metastabilen Terme $m^2D_{3/2}$ und $m^2D_{5/2}$ ausgehend, welche die in den Übergängen 5105, 5700 und 5782 Å beobachteten Hfs. gut wiedergeben, wurden dann die Aufspaltungsfaktoren der übrigen zu der Konfiguration $3d^9 4s 4p$ gehörenden Komplexterme bestimmt, wobei sich einige geringfügige Abweichungen von den von RITSCHL [5] (vgl. auch [3]) angegebenen Werte ergaben. Tabelle 2 enthält alle auf diese Weise gewonnenen Hfs.-Aufspaltungen der Terme.

Zu den vorstehenden optischen Untersuchungen wurden etwa 3 mg ^{63}Cu und 1,5 mg ^{65}Cu verbraucht, die auf jeweils drei Hohlkathodentöpfchen verteilt waren. Die Reinheit der getrennten Isotope wurde nachträglich an einigen nicht zu den eigentlichen Is.V.-Messungen verwendeten Trennproben massenspektrometrisch bestimmt². Dabei ergab es sich, daß das Isotop ^{63}Cu durchschnittlich 99% rein war, während ^{65}Cu mit etwa 10% ^{63}Cu verunreinigt sein konnte. Deswegen wurde der

Tabelle 3. *Messung der Isotopieverschiebung an Kupferproben mit verschiedenen Mischungsverhältnissen; $\lambda = 3094$ Å, stärkste Komponente.*

Jede Zeile der Tabelle entspricht zwei Hfs.-Aufnahmen. Dabei gibt Spalte 1 das massenspektrometrisch bestimmte Isotopenmischungsverhältnis der Kupferprobe an, mit welcher die erste Aufnahme erfolgte, Spalte 2 das entsprechende für die zur zweiten Aufnahme verwendete Kupferprobe. Spalte 3 enthält die aus diesen beiden Aufnahmen gewonnenen Verschiebungen (in 10^{-3} cm^{-1}) der stärksten Komponente der Linie 3094 Å. Aus Tabelle 1, Spalte 6 entnimmt man diese Verschiebung zu $(+34,0 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Macht man die Annahme, daß die Kupferproben, welche zu den in Tabelle 1 zusammengefaßten Aufnahmen verwendet wurden, 100% isotonenrein waren, so ergeben sich aus diesem Wert unter Berücksichtigung der in den Spalten 1 und 2 dieser Tabelle aufgeführten Mischungsverhältnisse Verschiebungen, die in Spalte 4 angegeben sind. Diese stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den wirklich gemessenen (Spalte 3) überein.

1		2		3	4
^{63}Cu %	^{65}Cu %	^{63}Cu %	^{65}Cu %		
99	1	45,3	54,7	$+15,5 \pm 3$	$+18,5$
99	1	68,9	31,1	$+10,5 \pm 2$	$+10,5$
68,9	31,1	45,3	54,7	$+7,4 \pm 2$	$+8,0$

¹ Bei dem vorliegenden Einelektronenproblem hängt der Mittelwert $\overline{1/r_e^3}$ (bis auf eine hier unwesentliche sog. „Relativitätskorrektur“) nur von den Quantenzahlen n und l ab. Ferner ist

$$3 \cos^2 \Theta_e - 1 = \begin{cases} \frac{3}{2} & \text{für } m^2D_{3/2} \\ \frac{1}{2} & \text{für } m^2D_{5/2} \end{cases}$$

bekannt (s. KOPFERMANN [1]).

² Für die Durchführung der massenspektrometrischen Messungen danke ich Herrn Dipl.-Phys. C. BRUNNÉE, Physikalisches Institut der Universität Marburg.

Einfluß des Mischungsverhältnisses auf die gemessene Is.V. an einer Reihe von Hfs.-Aufnahmen mit stärker verunreinigten Kupferproben bekannten Mischungsverhältnisses untersucht. Wie die in Tabelle 3 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, ist es im Rahmen der hier erreichten Meßgenauigkeit nicht notwendig, von dieser Seite her Korrekturen an den gemessenen Is.V. anzubringen.

IV. Diskussion der gemessenen Isotopieverschiebung.

Der Grundzustand des Cu I besitzt die Elektronenkonfiguration $3d^{10} 4s^2 S_{1/2}$, auf dem ein normales Dublettsystem mit Termen der Gestalt $3d^{10} n l$ aufbaut. Die Is.V. in den Resonanzlinien $4s^2 S_{1/2} - 4p^2 P_{1/2}^\circ$ (3274 Å) und $4s^2 S_{1/2} - 4p^2 P_{3/2}^\circ$ (3248 Å) wurden von BRIX und HUMBACH [6] mit Hilfe der Atomstrahlabsorptionsmethode, von MARTIN und WALCHER [7] mit getrennten Isotopen bestimmt. Aus diesen Messungen folgt in guter Übereinstimmung $-19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für die Is.V. des Grundterms $4s^2 S_{1/2}$, wenn man dem Term $4p^2 P_{1/2}^\circ$ die Is.V. Null zuordnet. Der Term $4p^2 P_{3/2}^\circ$ erhält die Is.V. $+1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, wie aus den Messungen von SCHÜLER und SCHMIDT [17] an der Linie 5700 Å ($m^2 D_{3/2} - 4p^2 P_{3/2}^\circ$) (siehe weiter unten) folgt.

Neben dem oben angeführten sog. normalen Spektrum zeigt das Cu I ein sog. Komplexspektrum mit den beiden metastabilen Grundtermen $m^2 D_{5/2}$ und $m^2 D_{3/2}$, die zu der Elektronenkonfiguration $3d^9 4s^2$ gehören, und auf denen Terme der Gestalt $3d^9 4s n l$ aufbauen.

RITSCHL [5], der die erste umfassendere Hfs.-Analyse des Cu I-Spektrums durchführte, gab für die beiden Kombinationen $m^2 D_{3/2} - 4p^2 P_{1/2}^\circ$ (5782 Å) und $m^2 D_{3/2} - 4p^2 P_{3/2}^\circ$ (5700 Å) eine Is.V. von $+72 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ an, während er für den Übergang $m^2 D_{5/2} - 4p^2 P_{3/2}^\circ$ (5105 Å) eine Is.V. von $+85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ fand¹. Er ordnete diese Is.V. den beiden metastabilen Grundtermen $m^2 D_{3/2}$ und $m^2 D_{5/2}$ zu, die einzigen, bei denen er eine Is.V. überhaupt feststellen konnte.

Die Is.V. der Übergänge $m^2 D_{3/2} - 4p^2 P_{1/2}^\circ$ (5782 Å) und $m^2 D_{3/2} - 4p^2 P_{3/2}^\circ$ (5700 Å) wurde auf Grund von genauen Messungen von SCHÜLER und SCHMIDT [17], welche die Bestimmung der Kernquadrupolmomente der beiden Kupferisotope zum Ziel hatten, von BRIX [18] neu ausgewertet und mit $+74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für die Linie 5782 Å bzw. $+76 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für 5700 Å angegeben.

RITSCHLS [3] Versuche, die von ihm an den Übergängen $m^2 D_{3/2, 5/2} - 3d^9 4s 4p$ des Komplexspektrums beobachteten Hfs. mit der Annahme

¹ RITSCHLS Analyse lag die Annahme zugrunde, daß beide Kupferisotope das gleiche magnetische Moment besitzen. Berücksichtigt man das richtige Verhältnis der Kern-g-Faktoren (s. S. 125), so verkleinert sich die Is.V. für die Linie 5105 Å um $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

zu deuten, daß nur die beiden metastabilen Terme $m^2D_{3/2}$ und $m^2D_{5/2}$ eine meßbare Is.V. zeigen sollten, führten nicht in allen Fällen zu einer Übereinstimmung zwischen dem theoretisch zu erwartenden und experimentell beobachteten Aufspaltungsbild in der Linie. Zur weiteren Klärung dieser Verhältnisse untersuchten MARTIN und WALCHER [7] die Übergänge zwischen $m^2D_{3/2}$ und den Komplextermen $z^4D_{3/2}^\circ$ (3194 Å), $z^4D_{5/2}^\circ$ (3208 Å), $z^2F_{5/2}^\circ$ (3279 Å) und $z^4F_{5/2}^\circ$ (3530 Å), die sämtlich zur Konfiguration $3d^9 4s 4p$ gehören, mit getrennten Isotopen und gaben für deren Is.V. einen mittleren Wert von $(+20 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ an}^1$. Der darin enthaltene Widerspruch zu RITSCHLS Annahme (s. oben) machte eine Überprüfung der Is.V. bei weiteren Übergängen im Komplexspektrum des Cu I notwendig, um zu einer eindeutigen Aussage gelangen zu können (s. Abschnitt VII). Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb in erster Linie, alle zugänglichen Übergänge zwischen den Komplextermen auf Is.V. zu untersuchen und darüber hinaus die im Komplexspektrum gemessenen Is.V. an die im Normalspektrum auftretenden anzuschließen (siehe dazu die „Interkombinationslinien“ 2766, 2618, 2492 und 2442 Å).

Betrachtet man die in Tabelle 1 zusammengefaßten Is.V. in den Linien, so zeigt sich, daß sowohl die Übergänge innerhalb der Normalterme ($3d^{10} \text{ nl}$) als auch die zwischen den Komplextermen ($3d^9 4s \text{ nl}$) eine relativ kleine Is.V. von ungefähr $+20 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, während die „Interkombinationslinien“ $m^2D_{3,2} - 4p^2P_{1/2}^\circ$ (5782 Å), $m^2D_{3/2} - 4p^2P_{3/2}^\circ$ (5700 Å), $m^2D_{3/2} - 5p^2P^\circ$ (2766 Å), $m^2D_{5/2} - 4p^2P_{3/2}^\circ$ (5105 Å) und $m^2D_{5/2} - 5p^2P^\circ$ (2618 Å) große Is.V. von rund $+75 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zeigen. Bei den Interkombinationen $4s^2S_{1/2} - z^4P_{3/2}^\circ$ (2492 Å) und $4s^2S_{1/2} - z^4P_{1/2}^\circ$ (2442 Å) tritt mit $-30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ sogar Vorzeichenumkehr der Is.V. ein. Führt man die in den Linien beobachteten Is.V. auf die an den Übergängen beteiligten Terme zurück, wie das in Tabelle 2 geschehen ist, so lassen sich diese Erscheinungen widerspruchsfrei ordnen. Fig. 2 soll diese Verhältnisse veranschaulichen.

Wenn wir wie bisher dem Term $4p^2P_{1/2}^\circ$ die Is.V. Null erteilen (d. h. $c=0$ in Fig. 2)², so erhält der Grundterm $4s^2S_{1/2}$ die Is.V. -19 , die beiden metastabilen Terme $m^2D_{3/2}$ und $m^2D_{5,2}$ die Is.V. -74 und die zur Konfiguration $3d^9 4s 4p$ gehörenden Komplexterme Is.V. zwischen -45 und $-56 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, woraus sich die in den Linien beobachteten Is.V. durch einfache Differenzbildung (s. S. 128) ergeben.

¹ Aus Intensitätsgründen konnte nur jeweils die stärkste Komponente der Linien vermessen werden, so daß dieses Ergebnis mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

² Wie man sieht, läßt sich durch passende Wahl der Konstanten c sogar das Vorzeichen der Is.V. in den Termen umkehren!

Die Linienpaare

1. 3208 Å und 3011 Å,
2. 2997 Å und 2824 Å,
3. 3280 Å und 3074 Å,

die jeweils von demselben zur Konfiguration $3d^9 4s 4p$ gehörenden Komplexterm ausgehend auf $m^2 D_{3/2}$ bzw. $m^2 D_{5/2}$ führen, bieten eine Möglichkeit, die Is.V. des Terms $m^2 D_{5/2}$ an die von $m^2 D_{3/2}$ anzuschließen, für den die genauen Messungen von SCHÜLER und SCHMIDT [17] (siehe oben) vorliegen. Dabei ergibt es sich, daß die Is.V. von $m^2 D_{5/2}$ mit $-74,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (RITSCHL [5]) gibt $-85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ an; s. S. 131 und [3]) fast genau gleich derjenigen von $m^2 D_{3/2}$ ist.

Die oberhalb der Ionisationsgrenze $3d^{10}$ (Cu II) liegenden Terme $g^4 G_{11/2}$ und $g^4 F_{9/2}$, die zur Struktur $3d^9 4s 4d$ gehören, besitzen Is.V., die mit denen vergleichbar sind, welche die Terme der Konfiguration $3d^9 4s 4p$ zeigen. Das folgt aus den kleinen Is.V. der Linien 3308 Å ($z^4 F_{9/2}^\circ - g^4 G_{11/2}$) und 3291 Å ($z^4 F_{9/2}^\circ - g^4 F_{9/2}$). Da die oberhalb der Ionisationsgrenze liegenden Terme jedoch infolge von Autoionisation durch das Grenzkontinuum gestört sein können, sind derartige Schlüsse nur mit Vorbehalten möglich.

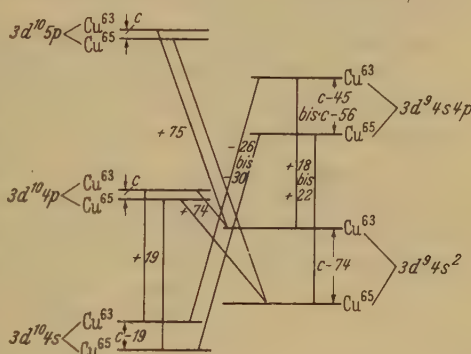


Fig. 2. Is.V. in den Termen (zusammenfassende schematische Darstellung; Angaben in 10^{-3} cm^{-1}). Für die eingezeichneten Übergänge vgl. Fig. 1. Die willkürliche additive Konstante c ist hier negativ angenommen worden (Vorzeichen des einfachen Mitbewegungseffektes).

V. Versuch einer Deutung der beobachteten Isotopieverschiebung.

Um entscheiden zu können, welche der im Abschnitt I als Ursachen für die Is.V. angeführten Effekte beim Cu I von ausschlaggebender Bedeutung sind, sollen zunächst deren charakteristische Merkmale kurz zusammengestellt werden.

1. Is.V.-Effekt der leichten Elemente (massenabhängige Effekte):

a) Einfache Mitbewegung des Atomkerns: Ordnet man der Seriegrenze die Is.V. Null zu, so hat die Einführung einer endlichen Kernmasse bei wasserstoffähnlichen Elektronenhüllen zur Folge, daß innerhalb jedes Feinstrukturterms das schwerste Isotop am tiefsten liegt (negatives Vorzeichen der Is.V. in den Termen), und zwar so, daß es in allen Spektrallinien gegenüber dem leichteren Isotop nach höheren

Frequenzen hin verschoben erscheint (positives Vorzeichen der Is.V. in den *Linien*).

b) Kopplungseffekte: Bei nichtwasserstoffähnlichen Elektronenkonfigurationen überlagert sich dem einfachen Mitbewegungseffekt ein von den Phasenbeziehungen zwischen den Bewegungen der Elektronen herrührender sog. Kopplungseffekt, der von Term zu Term in von den Elektronenzuständen abhängiger Weise veränderlich ist (s. Abschnitt VI). Um daraus die Is.V. in den Linien ermitteln zu können, ist eine numerische Berechnung der für die beteiligten Terme zu erwartenden Kopplungseffekte notwendig.

Der einfache Mitbewegungseffekt nimmt mit zunehmender Massenzahl M wie $1/M^2$ ab. Dieser Faktor tritt auch vor den Ausdruck für den Kopplungseffekt, doch nimmt mit wachsender Elektronenzahl auch die Anzahl der möglichen Kopplungen zu.

Sind massenabhängige Effekte die alleinige Ursache der Is.V., so liegen in den Spektrallinien die zu aufeinanderfolgenden Isotopen mit den Massenzahlen M_1, M_2, M_3 gehörenden Komponenten annähernd äquidistant, genauer: Für die Is.V. $\Delta\nu$ gilt, wenn

$$M_3 - M_2 = M_2 - M_1$$

ist,

$$\frac{\Delta\nu_{1-2}}{\Delta\nu_{2-3}} = \frac{M_3}{M_1} \quad (3)$$

2. Is.V.-Effekt der schweren Elemente (volumenabhängiger Effekt):

a) Der volumenabhängige Effekt wird fast ausschließlich bei Linien beobachtet, deren einer Term eine Elektronenkonfiguration mit einem oder zwei s-Elektronen in der äußersten Schale besitzt. Ordnet man den Termen ohne s-Elektronen in der äußersten Schale die Is.V. Null zu, so liegt innerhalb eines Feinstrukturterms das leichteste Isotop am tiefsten (positives Vorzeichen der Is.V. in den *Termen*). In der Linie erscheint dadurch das schwerere Isotop zu niedrigeren Frequenzen verschoben (negatives Vorzeichen der Is.V. in den *Linien*).

b) Die Termabstände aufeinanderfolgender Isotope sind im Gegensatz zur Beziehung (3) im allgemeinen nicht annähernd konstant (vgl. die Zusammenstellung bei BRIX und KOPFERMANN [2] sowie die Tabellen in [3]). Im besonderen beobachtet man häufig, daß der Schwerpunkt eines Isotops mit ungerader Massenzahl näher bei dem nächst leichteren Isotop mit gerader Massenzahl liegt (even-odd staggering).

c) Der volumenabhängige Effekt nimmt mit abnehmender Kernladungszahl ab und wird bei $Z=40$ von der Größenordnung des einfachen Mitbewegungseffektes.

Betrachten wir daraufhin die im Cu I-Spektrum beobachteten Is.V. näher, so können folgende Feststellungen zu entscheiden erlauben, welche Effekte hier von ausschlaggebender Bedeutung sind:

1. Das Vorzeichen der in den Resonanzlinien und in den Übergängen innerhalb des Komplexspektrums beobachteten Is.V. ist dem des volumenabhängigen Effektes entgegengerichtet. Wollte man ihn dennoch zur Deutung heranziehen, so müßte man annehmen, daß das schwerere Isotop den kleineren Kernradius besitzt¹.

2. Die für die Übergänge zwischen den beiden metastabilen Termen $m^2D_{3/2, 5/2}$ und den angeregten Termen des normalen Spektrums beobachteten Is.V. betragen fast das Vierfache der in den Resonanzlinien gefundenen. Demgegenüber sollte ein volumenabhängiger Effekt (unter Außerachtlassung des Vorzeichens) für die Konfiguration mit zwei äquivalenten s-Elektronen ungefähr die doppelte Is.V. der Konfiguration mit nur einem s-Elektron liefern².

3. Die beim Nachbarlement Zink in den Resonanzlinien des Zn I beobachteten Is.V. (siehe [25]), welche das gleiche Vorzeichen und die gleiche Größenordnung wie die beim Cu I beobachteten aufweisen, lassen sich nur durch die wesentliche Beteiligung massenabhängiger Effekte deuten. Die bei den Übergängen $3d^9 4s^2 - 3d^{10} 4p$ des Zn II, das die gleiche Elektronenkonfiguration wie Cu I besitzt, bei den Isotopen ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn und ⁶⁸Zn gefundene relative Isotopenlage (siehe [22], [2], [3]) folgt mit großer Genauigkeit der auf Grund der Beziehung (3) für massenabhängige Effekte geforderten Gesetzmäßigkeit.

Die vorstehenden Betrachtungen legen die Vermutung nahe, daß massenabhängige Effekte von ausschlaggebender Bedeutung für die im Cu I-Spektrum beobachteten Is.V. sein müssen.

Auf Grund der bei BRIX und KOPFERMANN [2] gemachten Angaben kann man als wahrscheinlichen Wert für die als Folge des Kernvolumeneffektes zu erwartende Is.V. $+10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für den Grundzustand $4s^2 S_{1/2}$ des Cu I abschätzen, welcher ein 4s-Elektron enthält. Das hätte für die Resonanzlinien eine Is.V. von $-10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zur Folge (gemessen wurden $+20 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Analog hätte man für die zwei äquivalente 4s-Elektronen enthaltenden metastabilen Terme $m^2D_{3/2, 5/2}$ einen vom Volumeffekt herrührenden Beitrag zur Is.V. von $+20 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten.

¹ Sollte man etwa vermuten, daß sich bei einem solchen Verhalten die Gestalt des Kerns beim Übergang von einem zum anderen Isotop merklich ändern müßte, so wäre es naheliegend, anzunehmen, daß die Quadrupolmomente der beiden Kerne verschieden sind. Diese sind jedoch nach Messungen von KRÜGER und MEYER-BERKHOUT [20] (s. S. 129) nahezu gleich.

² Die Berücksichtigung von Abschirmungseffekten ändert an diesem Sachverhalt nichts Wesentliches (vgl. [2]).

VI. Grundzüge einer Theorie der massenabhängigen Effekte¹.

Die Berücksichtigung der endlichen Atomkernmasse M hat zur Folge, daß zu dem HAMILTON-Operator H_∞ , der sich auf unendlich schweren Kern bezieht, zwei neue Glieder hinzutreten:

$$1. \quad N = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^n p_i^2, \quad (4)$$

$$2. \quad \sigma = \frac{1}{M} \sum_{i > j} p_i p_j. \quad (5)$$

Dabei ist p_i der Impuls des i -ten Elektrons (Masse m) bezogen auf den Kern als Koordinatenursprung.

1. Die durch den Term N hervorgerufene Energieänderung $\bar{N}$ bezeichnen wir als „normalen“ Effekt bzw. einfachen Mitbewegungseffekt. Er läßt sich bei Vernachlässigung von σ (d.h. streng für wasserstoffähnliche Elektronenhüllen) exakt angeben unter der Voraussetzung, daß die potentielle Energie des Systems eine homogene Funktion in allen Koordinaten ist, d.h. unter Außerachtlassung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Man erhält

$$\bar{N} = -\frac{m}{M} E_M, \quad (6)$$

und wenn man den zur Kernmasse M gehörenden Energieeigenwert E durch den für unendlich schweren Kern E_∞ ausdrückt:

$$E_M = \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} E_\infty \approx \left(1 - \frac{m}{M}\right) E_\infty. \quad (7)$$

Die sich damit zwischen den Massen M_1 und M_2 ergebende Is.V. ist

$$\Delta E = E_{M_2} - E_{M_1} = m \frac{\Delta M}{M_1 M_2} E_M \dagger \quad (8a)$$

bzw. in erster Näherung

$$\Delta E = m \frac{\Delta M}{M_1 M_2} E_\infty \quad (8b)$$

mit $\Delta M = M_2 - M_1$ und $M_2 > M_1$.

Da E_M bzw. E_∞ in den Gln. (7) und (8) die Gesamtenergie des Atoms bedeutet, liefert der normale Effekt bei Systemen mit vielen Elektronen stets einen erheblichen Beitrag zur Is.V. in den Termen. Im allgemeinen

¹ Die Theorie des Kopplungseffektes wird behandelt bei HUGHES und ECKKART [23], BARTLETT und GIBBONS [24], OPECHOWSKI und DE VRIES [25] sowie in neuer Darstellung bei VINTI [26].

† Dabei wurde gesetzt: $\bar{N}_{M_1} = -\frac{m}{M_1} E_M$, $\bar{N}_{M_2} = -\frac{m}{M_2} E_M$.

wird nun die Is.V. in den Termen so normiert, daß man der Seriengrenze der durch das Leuchtelektron allein hervorgerufenen Termfolge die Is.V. Null zuordnet. Führt man diese Normierung speziell auch für den normalen Effekt durch, so wird dieser infolgedessen bei Atomen mit mehreren Elektronen (bei vielen Elektronen beträchtlich) kleiner angegeben, als er auf Grund der Gl. (8) sein sollte¹. In diesem Falle liefert er zur Termverschiebung den Beitrag

$$\Delta T_N = -\frac{m}{M} T, \quad (9)$$

wenn T den Termwert des Zustandes bezeichnet ($T=0$ für die Seriengrenze). Für die durch den normalen Effekt in den Linien hervorgerufenen Is.V. ändert sich dadurch nichts, da für diese unabhängig von der Normierung gilt

$$\Delta v_N = m \frac{\Delta M}{M_1 M_2} v. \quad (10)$$

2. Die durch σ hervorgerufene Is.V. bezeichnet man als „spezifischen“ bzw. Kopplungseffekt. Für die weiteren Betrachtungen soll σ als Störung in erster Näherung behandelt werden. Da σ mit den zu S , L , J und M_J gehörenden Operatoren vertauschbar ist², ist σ fast diagonal in bezug auf die ungestörten Wellenfunktionen und besitzt keine Komponenten zwischen Zuständen mit verschiedenen S , L , J oder M_J , sofern diese ungestört sind (s. VINTI [26]). Da σ demnach keine Komponenten zwischen Zuständen mit der gleichen Energie besitzt, kann die Störungsrechnung nicht entarteter Systeme angewendet werden. Jeder Zustand erhält demzufolge eine Energieänderung $\bar{\sigma}$, welche durch das Diagonalelement von σ in bezug auf die ungestörten Wellenfunktionen gegeben wird³. Wie VINTI [26] weiterhin zeigt, besitzt $\bar{\sigma}$ den gleichen Wert für alle M_L und M_S eines gegebenen Multipletts und ebenso für alle J und M_J dieses Multipletts⁴. Wenden wir das von SLATER [27] entwickelte Verfahren der Störungsrechnung an (Energiesummenmethode), so lassen sich die Diagonalelemente der Störmatrix (alle anderen verschwinden unter den oben gemachten Voraussetzungen) auf Ausdrücke zurückführen, welche nur noch Einelektronenzustände a_μ enthalten. Bezeichnen wir den Gesamtzustand des Systems mit A , so

¹ Die in Spalte 11 der Tabelle 2 aufgeführten normalen Effekte sind auf die Seriengrenze $3d^{10}$ (Cu II) normiert.

² N ist ebenfalls mit S , L , J und M_J vertauschbar, so daß die im folgenden aus der Vertauschbarkeit von σ mit diesen Operatoren gezogenen Schlüsse in gleicher Weise auch für N gelten.

³ Die zweite Näherung führt auf eine Korrektur, die um einen Faktor von der Größenordnung m/M kleiner ist (VINTI [26]).

⁴ Dieses Ergebnis folgt aus der Vertauschbarkeit von σ mit jeder Komponente von L oder S ; Entsprechendes gilt für N .

ergeben sich diese zu (siehe [26] und [29])

$$(A|\sigma|A) = -\frac{1}{M} \sum_{\mu} \sum_{\varrho} |(a_{\mu}|p|a_{\varrho})|^2 \delta_{\mu\varrho}, \quad (11)$$

wobei sich $\delta_{\mu\varrho}$ auf die Spins in der μ -ten und ϱ -ten Bahn bezieht. Dabei ist (vgl. [26] und [28])

$$|(n, l, m_l | p | n', l-1, m_l)|^2 = C_l^2 (l^2 - m_l^2) F^2(n, l; n', l-1) \quad (12)$$

$$|(n, l, m | p | n', l-1, m \mp 1)|^2 = \frac{1}{2} C_l^2 (l \pm m_l - 1)(l \pm m_l) F^2(n, l; n', l-1) \quad (13)$$

mit

$$\begin{aligned} C_l &= \frac{1}{\sqrt{(2l+1)(2l-1)}} \\ &= \sqrt{2m Ry} \int_0^{\infty} R(n, l) \left[\frac{dR(n', l-1)}{dr} - \frac{l-1}{r} R(n', l-1) \right] r^2 dr \quad (14) \\ &= \sqrt{2m Ry} J(n, l; n', l-1). \end{aligned}$$

Ry = RYDBERG-Energie; m = Elektronenmasse; $R(n, l)$ = Radialteil der Eigenfunktion; r = Radius in Einheiten des BOHRschen Wasserstoffradius a_0 .

Die Matricelemente (12) und (13) sind nur dann von Null verschieden, wenn sie zwischen Zuständen stehen, die folgenden Auswahlregeln genügen:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad \Delta m_s = 0. \quad (15)$$

Um nun die durch den spezifischen Effekt hervorgerufene Energieänderung eines Feinstrukturterms zu berechnen, muß man die von SLATER [27] benutzte Methode der Energiesummen anwenden, da wir von Einelektronenfunktionen ausgegangen sind, welche die zwischen den Elektronen auftretenden Wechselwirkungen (LS -Kopplung in unserem Fall) noch nicht enthalten. Dieses Verfahren wird im folgenden Abschnitt an einem Beispiel erläutert.

Die vorstehende Analyse zeigt, daß $\bar{\sigma}$ wegen (11), (12) und (13) (die Matricelemente sind vorzeichendefinit) den Energiewert eines Zustandes stets verkleinert, und zwar für ein leichteres Isotop mehr als für ein schweres. Die sich damit ergebende Is.V. eines Terms beträgt (wir bezeichnen sie mit $\Delta\bar{\sigma}$)

$$\Delta\bar{\sigma} = \frac{\Delta M}{M_1 M_2} A \sum c(l, m_l) J^2(n, l; n', l-1), \quad (A = m Ry) \quad (16)$$

wobei sich der Wert der nur von den Quantenzahlen l und m_l abhängenden Konstanten $c(l, m_l)$ aus den Beziehungen (12) und (13) ergibt. In Fällen, in denen man den spezifischen Effekt mit Hilfe der SLATER-

schen Summenregel berechnen muß (s. Abschnitt VII), kann jedoch unter Umständen für gewisse Feinstrukturterme eine Vorzeichenumkehr eintreten (siehe z.B. den Term $2p\ ^1P_1$ des Li II, HUGHES und ECKART [23]). Die obige Feststellung über das Vorzeichen des spezifischen Effektes gilt jedoch streng für Zustände, die für feste Werte von M_L und M_S nicht entartet sind, d.h. nur einfach auftreten. In diesen Fällen sollte also bei zweckmäßiger Normierung der Is.V. der spezifische Effekt in den Termen ein positives Vorzeichen aufweisen.

VII. Anwendung der Theorie auf die Isotopieverschiebung im Cu I-Spektrum.

Der Grundzustand des Cu I besitzt die Elektronenkonfiguration $3d^{10} 4s\ (^2S_{1/2})$. Der Beitrag der allen im Cu I-Spektrum auftretenden Termen gemeinsamen abgeschlossenen $1s, 2s, 2p, 3s$ und $3p$ -Elektronenschalen zum spezifischen Effekt beträgt unter Verwendung der Formeln (12), (13) und (14)

$$\Delta\bar{\sigma}(\text{Rumpf}) = \frac{\Delta M}{M_1 M_2} 4A \left[J^2(2p\ 1s) + J^2(3p\ 1s) + J^2(2p\ 2s) + \right. \\ \left. + J^2(3p\ 2s) + J^2(3p\ 3s) + J^2(2p\ 3s) \right]. \quad (17)$$

$\Delta\bar{\sigma}(\text{Rumpf})$ wird bei den folgenden Betrachtungen als für alle untersuchten Terme konstanter Beitrag fortgelassen¹.

Als Beispiel einer Anwendung des SLATERSCHEN Verfahrens betrachten wir die Konfiguration $3d^9 4s\ 4p$. Das sich damit ergebende Zustandsdiagramm ist in Fig. 3 dargestellt. Die Konfiguration erzeugt nach dem Wirksamwerden der LS -Kopplung ein Quartett- und zwei Dublettsysteme (siehe z.B. HUND [30]). Alle geforderten Terme werden tatsächlich beobachtet (SHENSTONE [10]). Betrachten wir den Zustand mit $\sum m_l^i = 3$ und $\sum m_s^i = 3/2$, der nur einfach auftritt, so erhält man den spezifischen Effekt für den Term $z\ ^4F$ ($\bar{\sigma}$ ist unabhängig von J , s. S. 137) zu

$$\Delta\bar{\sigma}(z\ ^4F) = \frac{\Delta M}{M_1 M_2} A \left[\frac{36}{5} J^2(3d\ 2p) + \frac{36}{5} J^2(3d\ 3p) + 2J^2(2p\ 4s) + \right. \\ \left. + 2J^2(3p\ 4s) + \frac{2}{3} J^2(4p\ 1s) + \frac{2}{3} J^2(4p\ 2s) + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} J^2(4p\ 3s) + \frac{4}{3} J^2(3d\ 4p) + \frac{2}{3} J^2(4p\ 4s) \right]. \quad (35)$$

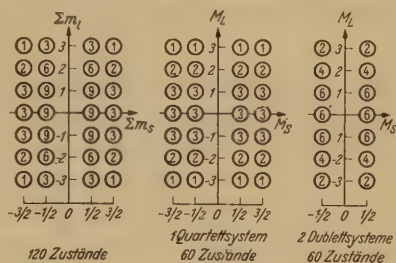


Fig. 3. Zustandsdiagramm für die Elektronenkonfiguration $3d^9 4s\ 4p$. Die Ziffern in den Kreisen geben die Anzahl der Zustände an, welche zu den betreffenden Punkt bestimmenden Werten von $\sum m_l$ und $\sum m_s$ bzw. M_L und M_S gehören. Aus den durch $\sum m_l$ und $\sum m_s$ gekennzeichneten Einelektronenzuständen der Konfiguration $3d^9 4s\ 4p$ (linkes Teilbild) gehen nach dem Wirksamwerden der LS -Kopplung die durch M_L und M_S gekennzeichneten Multipletts hervor (ein Quartett und zwei Dubletts).

¹ Vgl. die Bemerkungen auf S. 144 über einen möglichen Polarisierungseffekt.

Dieses Ergebnis gilt für alle erlaubten Werte von M_L und M_S des betrachteten Quartett-Terms. Für den Zustandspunkt mit $\sum m_i^z = 3$ und $\sum m_s^z = 1/2$ ergibt sich entsprechend

$$\Delta\bar{\sigma}(z^4F) + \Delta\bar{\sigma}(z^2F) + \Delta\bar{\sigma}(y^2F) = \frac{\Delta M}{M_1 M_2} A \left[3K + \frac{2}{3} J^2(4p\ 4s) \right]. \quad (19)$$

Dabei ist als Abkürzung gesetzt

$$K = \frac{M_1 M_2}{\Delta M} \cdot \frac{1}{A} \Delta\bar{\sigma}(z^4F) - \frac{2}{3} J^2(4p\ 4s). \quad (20)$$

Da $\bar{\sigma}$ unabhängig von M_L und M_S ist (s. S. 137), folgt aus (18) und (19) unter Anwendung des Energiesummensatzes

$$\Delta\bar{\sigma}(z^2F) + \Delta\bar{\sigma}(y^2F) = \frac{\Delta M}{M_1 M_2} 2AK. \quad (21)$$

Durch das benutzte Verfahren erhält man nur die Summe der Verschiebungen für die beiden Dublettsysteme, welche aber wiederum unabhängig von M_L und M_S ist. Die Dublett-Terme sollen hier nicht weiter untersucht werden, da die zu den y^2L -Termen führenden Übergänge so kurzweilig sind, daß sie der Beobachtung im vorliegenden Fall nicht zugänglich waren. Man kann jedoch zeigen, daß für sie die spezifischen Effekte von gleicher Größenordnung zu erwarten sind wie für die Quartett-Terme.

Für die Konfigurationen $3d^{10}4s$; $3d^{10}4p$ und $3d^94s^2$ lassen sich die spezifischen Effekte unmittelbar angeben. Eine Zusammenstellung wird in Tabelle 4 gegeben.

VIII. Vergleich mit den gemessenen Isotopieverschiebung.

Um unsere im vorhergehenden angestellten theoretischen Überlegungen an die Meßergebnisse anschließen zu können, müssen wir zunächst noch einige Bemerkungen über den Einfluß eines möglichen Volumeneffektes voranschicken. Dieser sollte auf Grund der im Abschnitt V vorgenommenen Abschätzung zwar nur in der Größenordnung von $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten sein und kann auch den Überlegungen des Abschnitts V zufolge nicht allein zur Deutung der beobachteten Is. V. herangezogen werden, er kann aber die Größe der für die einzelnen Terme angegebenen spezifischen Effekte beeinflussen. In Tabelle 2 sind diese angegeben für den Fall, daß in keinem Term Volumeneffekt auftritt. Nehmen wir ihn demgegenüber von endlicher Größe $\Delta\nu^*$ an und setzen ferner voraus, daß er für die metastabilen Terme $3d^94s^2(m^2D_{3/2, 5/2})$ den doppelten Beitrag $2\Delta\nu^*$ liefert wie für den Grundterm $3d^{10}4s(^2S_{1/2})$ und die zur Konfiguration $3d^94s4p$ gehörenden Terme, die nur ein

äußeres s-Elektron besitzen¹, so würden sich die angegebenen spezifischen Effekte in den Termen mit einem 4s-Elektron um $\Delta\nu^*$, die derjenigen mit zwei äquivalenten 4s-Elektronen um $2\Delta\nu^*$ verkleinern². Für die folgenden Überlegungen ist diese Änderung ohne Belang, wir werden jedoch in allen Ausdrücken den Summanden $\Delta\nu^*$ bzw. $2\Delta\nu^*$ mitführen.

Betrachten wir die in Spalte 12 der Tabelle 2 aufgeführten spezifischen Effekte, so fällt zunächst auf, daß diese entgegen unserer Erwartung (s. S. 138) in der Mehrzahl ein negatives Vorzeichen aufweisen. Wie aber aus dem auf S. 127 und S. 132, Fußnote 2, Gesagten hervorgeht, ist dieses im wesentlichen eine Folge der Normierung. Wählen wir die in Fig. 2 auftretende Konstante c nicht wie in Tabelle 2 geschehen gleich Null, sondern erteilen ihr einen positiven Wert, der größer ist als der höchste Absolutwert der in Spalte 12 der Tabelle 2 auftretenden spezifischen Effekte (z. B. $c = 100 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), so werden alle von spezifischen Effekten herrührenden Beiträge zur Is.V. in den Termen tatsächlich positiv (s. Spalte 13 der Tabelle 2). Die bisher bei der Angabe der Is.V. in den Termen vorgenommene Normierung ist demzufolge vom theoretischen Standpunkt nicht die zweckmäßigste.

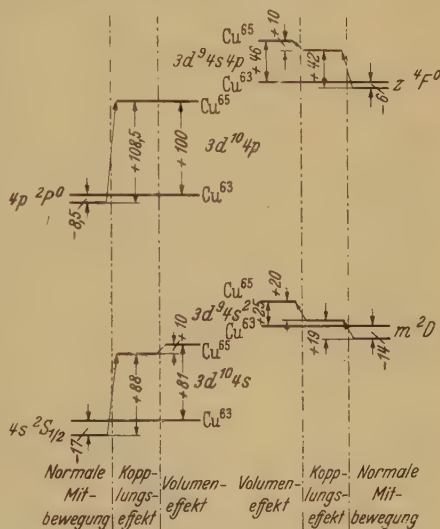


Fig. 4. Zusammensetzung der Is.V. in den Termen aus den verschiedenen Effekten; alle Angaben in 10^{-3} cm^{-1} . $c = 100 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, Volumeneffekt für ein 4s-Elektron zu $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ angenommen. In den mit „Volumeneffekt“ bezeichneten Spalten ist außerdem die aus allen Effekten resultierende Is.V. angegeben.

Fig. 4 gibt in schematischer Weise das Zusammenwirken der einzelnen zur Is.V. beitragenden Effekte wieder. Um den Kopplungseffekt mit dem richtigen Vorzeichen zu erhalten, wurde willkürlich $c = 100 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gesetzt. Im Vergleich mit Fig. 2 ergibt sich dadurch ein

¹ Eine solche Annahme erscheint auch bei Berücksichtigung von Abschirmungen berechtigt (vgl. S. 135), da die dadurch hervorgerufene relative Änderung des Volumeneffektes bei seinem kleinen Absolutwert von wahrscheinlich $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ in den Meßfehlern verschwindet.

² Die vom Kopplungseffekt und vom Volumeneffekt hervorgerufenen Is.V. der Terme besitzen auf Grund der Betrachtungen auf S. 138 für die hier in Frage kommenden Terme das gleiche Vorzeichen (Fußnote 1 auf S. 142 ist jedoch zu beachten).

Tabelle 4. Spezifischer Effekt $\bar{\sigma}$ für einige Terme.

Konfiguration	Term	Spezifischer Effekt $\Delta\bar{\sigma}$
$3d^{10}4s$	$2S_{1/2}$	$-\frac{1}{M}A[8J^2(3d2p) + 8J^2(3d3p) + 2J^2(2p4s) + 2J^2(3p4s)]$
$3d^{10}4p$	$2P_{3/2}^{\circ}$ $2D_{5/2}^{\circ}$	$-\frac{1}{M}A\left[8J^2(3d2p) + 8J^2(3d3p) + \frac{2}{3}J^2(4p1s) + \frac{2}{3}J^2(4p2s) + \frac{2}{3}J^2(4p3s) + \frac{4}{3}J^2(3d4p)\right]$
$3d^94s^2$	$m^2D_{3/2}^{\circ}$ $3D_{5/2}^{\circ}$	$-\frac{1}{M}A\left[\frac{36}{5}J^2(3d2p) + \frac{36}{5}J^2(3d3p) + 4J^2(2p4s) + 4J^2(3p4s)\right]$
$3d^94s4p$	$4L^{\circ}$	$-\frac{1}{M}A\left[\frac{36}{5}J^2(3d2p) + \frac{36}{5}J^2(3d3p) + 2J^2(2p4s) + 2J^2(3p4s) + \frac{2}{3}J^2(4p1s) + \frac{2}{3}J^2(4p2s) + \frac{2}{3}J^2(4p3s) + \frac{4}{3}J^2(3d4p) + \frac{2}{3}J^2(4p4s)\right]$

völlig anderes Bild der Is.V. in den Termen, während die Is.V. in den Linien die gleichen bleiben.

Man entnimmt der Tabelle 2, Spalte 13, daß die spezifischen Effekte für die Terme der Gestalt $3d^{10}nl$ (Normalspektrum) am größten sind, während sie in den Komplextermen wesentlich kleiner sind (s. Fig. 4)¹. Um abschätzen zu können, welche Kopplungen für dieses Verhalten verantwortlich zu machen sind, betrachten wir Tabelle 4, in der die Beiträge zusammengestellt sind, die der spezifische Effekt zu den Termverschiebungen liefert. Man entnimmt ihr folgende Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\bar{\sigma}(4p^2P^{\circ}) - \Delta\bar{\sigma}(4s^2S) \\ \approx \Delta\bar{\sigma}(2^4L^{\circ}) - \Delta\bar{\sigma}(m^2D) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

bis auf das Glied $\frac{36}{5}J^2(4p4s)$, das jedoch wegen der Auswahlregel (15) $\Delta m_s = 0$ nicht in allen Termen der Konfiguration $3d^94s4p$ auftritt. Um seinen Einfluß abschätzen zu können, betrachten wir die auf Grund der Gl. (21) bestehende Beziehung²

¹ Wenn man die spezifischen Effekte in den Termen unter Beachtung ihres Vorzeichens, d.h. im Sinne der Zahlengeraden betrachtet, so kann man von kleinen bzw. großen Werten reden, ohne einen speziellen Wert der Konstanten c wählen zu müssen (vgl. Spalte 12 der Tabelle 2).

² Die $D_{5/2}^{\circ}$ -Terme wurden gewählt, weil sie nicht merklich gestört sein sollten, so daß die Voraussetzungen, unter denen die Gln. (19) und (21) gewonnen wurden, erfüllt sind. Störungen durch die D -Terme des Normalspektrums, gegen welche die Is.V. wegen ihrer sehr verschiedenen Größe in den Normal- und Komplextermen sehr empfindlich wäre, können wegen verschiedener Parität dieser Terme ausgeschlossen werden.

$$\left. \begin{aligned} \Delta\bar{\sigma}(z^2D_{5/2}^{\circ}) + \Delta\bar{\sigma}(y^2D_{5/2}^{\circ}) &= +98 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} - 2\Delta\nu^* \\ &= 2 \frac{\Delta M}{M_1 M_2} A K \\ \frac{\Delta M}{M_1 M_2} A K &= +49 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} - \Delta\nu^*, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

wobei die Zahlenwerte der Tabelle 2, Spalte 13 entnommen wurden. Damit ergibt sich aber nach Gl. (18)

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\sigma}(z^4D_{5/2}^{\circ}) &= \frac{\Delta M}{M_1 M_2} A K + \frac{2}{3} J^2(4p\ 4s) \\ &= +49 - \Delta\nu^* + \frac{\Delta M}{M_1 M_2} \cdot \frac{2}{3} A J^2(4p\ 4s), \end{aligned}$$

während

$$\Delta\bar{\sigma}(z^4D_{5/2}^{\circ}) = +50 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} - \Delta\nu^*$$

beobachtet wurde (s. Tabelle 2); das bedeutet aber, daß der Einfluß des Gliedes mit $\frac{2}{3} J^2(4p\ 4s)$ vernachlässigbar klein sein sollte.

Betrachten wir nun die der Beziehung (22) entsprechenden Übergänge in Tabelle 1, so findet man tatsächlich

$$\left. \begin{aligned} \Delta\bar{\sigma}(4p^2P^{\circ}) - \Delta\bar{\sigma}(4s^2S) &= \Delta\nu_{\sigma}(3274; 3248 \text{ \AA}) = +12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} + \Delta\nu^* \\ \Delta\bar{\sigma}(z^4L^{\circ}) - \Delta\bar{\sigma}(m^2D) &= \Delta\nu_{\sigma}(3530; 3338; 3208; 3194; 3094; 3011 \text{ \AA}) \\ &= +12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} + \Delta\nu^*. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Wie man Tabelle 4 entnimmt, muß daher zwischen den im Kopplungseffekt auftretenden Integralen folgende Relation bestehen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta M}{M_1 M_2} A \left[\frac{2}{3} J^2(4p\ 1s) + \frac{2}{3} J^2(4p\ 2s) + \frac{2}{3} J^2(4p\ 3s) + \frac{4}{3} J^2(3d\ 4p) - \right. \\ \left. - 2J^2(2p\ 4s) - 2J^2(3p\ 4s) \right] &= +12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} + \Delta\nu^*. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Weiterhin folgen aus Tabelle 4 die Beziehungen

$$\Delta\bar{\sigma}(4s^2S) - \Delta\bar{\sigma}(m^2D) \approx \Delta\bar{\sigma}(4p^2P^{\circ}) - \Delta\bar{\sigma}(z^4L^{\circ}), \quad (27)$$

für die man aus Tabelle 2 erhält¹

$$\left. \begin{aligned} \Delta\bar{\sigma}(4s^2S) - \Delta\bar{\sigma}(m^2D) &= +58 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} + \Delta\nu^* \\ \Delta\bar{\sigma}(4p^2P^{\circ}) - \Delta\bar{\sigma}(z^4L^{\circ}) &= +58 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} + \Delta\nu^* \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

[[z^4L°] ist ein Mittelwert über alle vermessenen J -Werte]. Für die Kopplungsintegrale ergibt das die Relation

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta M}{M_1 M_2} A \left[\frac{4}{5} J^2(3d\ 2p) + \frac{4}{5} J^2(3d\ 3p) - 2J^2(2p\ 4s) - 2J^2(3p\ 4s) \right] \\ = +58 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} + \Delta\nu^*. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

¹ Die zweite Gl. (28) ist auf Grund der Gln. (25) eine Folge der ersten.

Wie ein Vergleich der Beziehungen (26) und (29) zeigt, müssen die großen Unterschiede in der Is.V. zwischen den normalen und den Komplextermen durch große Werte der Kopplungen $\frac{4}{5} J^2(3d\ 3p)$ und $\frac{4}{5} J^2(3d\ 2p)$ gedeutet werden, die infolge des bei allen Komplextermen fehlenden $3d$ -Elektrons dort nicht auftreten¹.

Das vorliegende experimentelle Untersuchungsmaterial läßt über die Beziehungen (25) und (28) hinaus keine weiteren davon unabhängigen Aussagen zu. Die Übergänge $m^2D_{3/2} - 5p\ ^2P^\circ$ (2766 Å) und $m^2D_{5/2} - 5p\ ^2P^\circ$ (2618 Å) sollen nicht zu quantitativen Schlüssen herangezogen werden, da der obere Term nach SHENSTONE [10] durch die der Konfiguration $3d^9\ 4s\ 4p$ angehörenden Terme $y\ ^2P^\circ$ gestört ist. Davon abgesehen darf der für $5p\ ^2P^\circ$ gefundene große spezifische Effekt von $+103 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ als qualitative Bestätigung der in diesem Abschnitt gewonnenen Vorstellungen für das Zustandekommen der Is.V. angesehen werden. In entsprechender Weise deuten die in den Termen $g^4G_{11/2}$ und $g^4F_{9/2}$ der Struktur $3d^9\ 4s\ 4d$ beobachteten kleinen spezifischen Effekte von $+50$ bzw. $+64 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ (s. Tabelle 2, Spalte 13) ihre Zugehörigkeit zum $3d^9$ -Rumpf an. Bei den anderen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Termen sollten Störungen merklichen Umfanges nach SHENSTONE [10] nicht vorhanden sein, so daß unsere bei den theoretischen Betrachtungen vorgenommene Beschränkung auf unvermischte Zustände berechtigt erscheint.

Den vorstehenden Überlegungen liegt die Annahme zugrunde, daß die durch die Angabe der Quantenzahlen n und l gekennzeichneten Einelektronen-Eigenfunktionen [s. Gl. (14)] für alle Konfigurationen, in denen sie auftreten, die gleichen sind, so daß die Kopplungsintegrale $J(n, l; n', l-1)$ ebenfalls nicht von der Konfiguration abhängen. Wir vernachlässigen also einen Polarisierungseffekt (vgl. BETHE [31]), wie er z. B. durch das Loch in der $3d$ -Schale bei den Komplextermen möglicherweise auftreten könnte.

Die weiterhin gemachte Voraussetzung der LS -Kopplung sollte bei den in diesem Abschnitt betrachteten Termen in guter Näherung erfüllt sein (vgl. SHENSTONE [10]).

Herrn Professor Dr. W. WALCHER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse, das er ihrem Fortgang stets entgegenbrachte, sowie für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt mein Dank für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

¹ Die von VINTI [26] für die Is.V. beim Magnesium durchgeführten theoretischen Berechnungen zeigen, daß gewisse Kopplungen andere um ein Vielfaches übertreffen können; dort ist z. B. $J^2(3d\ 3p)$ beträchtlich größer als die übrigen.

Literatur.

- [1] KOPFERMANN, H.: Kernmomente. Leipzig 1940. — [2] BRIX, P., u. H. KOPFERMANN: Festschr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. 1951, S. 17. — [3] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I/5. Berlin 1952. — [4] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Bd. I/1. Berlin 1950. — [5] RITSCHL, R.: Z. Physik **79**, 1 (1932). — [6] BRIX, P., u. W. HUMBACH: Z. Physik **128**, 506 (1950). — [7] MARTIN, R., u. W. WALCHER: Marburger Sitzgsber. **75**, 5 (1952). — [8] WALCHER, W.: Z. Physik **108**, 376 (1938). — [9] BRIX, P., H. v. BUTLAR, F. G. HOUTERMANS u. H. KOPFERMANN: Z. Physik **133**, 192 (1952). — [10] SHENSTONE, A. G.: Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **241**, 297 (1948). — [11] MEISSNER, K. W.: J. Opt. Soc. Amer. **31**, 405 (1944). — [12] TOLANSKY, S.: High Resolution Spectroscopy. Methuen 1947. — [13] POUND, R. V.: Phys. Rev. **73**, 523 (1948). — [14] BITTER, F.: Phys. Rev. **75**, 1326 (1949). — [15] ZIMMERMANN, J. R., and D. WILLIAMS: Phys. Rev. **76**, 350 (1949). — [16] CASIMIR, H. B. G.: Arch. Musée Teyler, Sér. III **8**, 200 (1936). — [17] SCHÜLER, H., u. TH. SCHMIDT: Z. Physik **100**, 113 (1936). — [18] BRIX, P.: Z. Physik **126**, 725 (1949). — [19] KOPFERMANN, H., A. STEUDEL, S. WAGNER u. W. WALCHER: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. **2a**, Nr. 4 (1953). — [20] KRÜGER, H., u. U. MEYER-BERKHOUT: Z. Physik **132**, 171 (1952). — [21] CRAWFORD, M. F., W. M. GRAY, F. M. KELLY and A. L. SCHAWLOW: Canad. J. Res. A **28**, 138 (1950). — [22] SCHÜLER, H., u. H. WESTMEYER: Z. Physik **81**, 565 (1933). — [23] HUGHES, D. S., and C. ECKART: Phys. Rev. **36**, 694 (1930). — [24] BARTLETT, J. H., and J. J. GIBBONS: Phys. Rev. **44**, 538 (1933). — [25] OPECHOWSKI, W., u. D. A. DE VRIES: Physica, Haag **6**, 913 (1939). — [26] VINTI, J. P.: Phys. Rev. **56**, 1120 (1939). — [27] SLATER, J. C.: Phys. Rev. **34**, 1293 (1929). — [28] CONDON, E. U., and G. S. SHORTLEY: The Theory of Atomic Spectra. Cambridge 1953. — [29] SLATER, J. C.: Phys. Rev. **38**, 1115 (1934). — [30] Handbuch der Physik, herausgeg. von GEIGER u. SCHEEL, Bd. XXIV/1. Berlin 1933. Art. v. F. HUND. — [31] Handbuch der Physik, Art. v. H. BETHE.

Marburg a. d. Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

Lebenslauf

Am 18. Mai 1924 wurde ich, SIEGFRIED WAGNER, in Magdeburg als Sohn des Bankkaufmanns ERICH WAGNER und seiner Ehefrau MARGARETE, geb. BRADTKE geboren. Ich bin evangelischer Konfession und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Nach vierjährigem Besuch der Grundschule trat ich Ostern 1934 in die Wilhelm-Raabe-Schule, Oberschule für Jungen zu Magdeburg, ein, wo ich Ostern 1942 die Reifeprüfung ablegte. Im Anschluß daran wurde ich zum Arbeitsdienst einberufen und von dort im April 1943 in die Wehrmacht übernommen. Im Juni 1944 geriet ich im Verlauf der Kriegshandlungen in amerikanische Gefangenschaft, aus der ich 1946 entlassen wurde. Zum Wintersemester 1946/47 nahm ich dann das Studium der Physik an der Philipps-Universität zu Marburg auf. Im Sommer 1951 legte ich dort die Diplom-Hauptprüfung für Physik ab und begann daran anschließend auf Anregung von Herrn Professor Dr. W. WALCHER im Physikalischen Institut der Universität Marburg mit der Anfertigung einer Dissertation, die Mitte 1954 abgeschlossen wurde.

Meine akademischen Lehrer an der Philipps-Universität zu Marburg waren die Herren

BACHMANN, BECKER, FLÜGGE, GRÖTZSCH, GRÜNEISEN, HÜCKEL, JOST, KRAFFT, MAHR, MARSCHALL, MEERWEIN, THEILE, VOGT und WALCHER.

